

優先権主張	
出願国	ドイツ連邦共和国
出願日	1975年5月7日
出願番号	2520339 A
出願日	1976年2月2日
出願番号	2603833 5
出願日	年 月 日

特 許 願 (特許法第38条ただし書)
(3) 記載をなし

昭和51年5月6日

特許庁長官 片 山 石 殿

1. 発 明 の 名 称 **微細ポリクロロブレンラタックスの製造方法**
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2
3. 発 明 者
在 所 ドイツ連邦共和国ブルンサイト・ノイエハウス 24
氏 名 ハンスユルゲン・ベツテルカウ
4. 特許出願人
在 所 ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン(空想なし)
名 称 バイエール・アクチエンゲゼルシャフト
(氏名)
代 表 者 ヨゼフ・シュトゥックハウゼン
国 郡 ドイツ連邦共和国
5. 代 理 人 〒107
在 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日 本 自 販 車 会 館
氏 名 (6078) 井理士 小 田 島 平 吉
電 話 685-2256

明 細 書

1 [発 明 の 名 称]

微細ポリクロロブレンラタックスの製造方法

2 [特 許 請 求 の 範 囲]

1. 100部の単量体当り5.5～9.5部の水を含む水性-アルカリ性乳化液中で、不均化アビエテン酸のアルカリ塩又は不均化アビエテン酸のアルカリ塩と炭素数が6～25の飽和及び/又は不飽和の脂肪酸のアルカリ塩との混合物、並びに非イオン性乳化剤の存在下で、50重量%までの共単量体を含有しているクロロブレンを重合して濃厚な重合体ラタックスを製造する方法において、

⑪特開昭 51-136773

⑬公開日 昭51.(1976)11.26

⑭特願昭 51-50986

⑮出願日 昭51.(1976)5.6

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

6779 45
7342 45

⑫日本分類

26(3)B/22.2:
26(3)A/51

⑬Int. Cl²

C08F 36/18
C08F 2/26

(α) 100重量部の単量体当り2.0～6.0重量部の量の不均化アビエテン酸のアルカリ塩、又は

(β) 100重量部の単量体当り1.5～4.0重量部の量の不均化アビエテン酸のアルカリ塩と、0.05～3.0重量部の量の炭素数が6～25の鎖長を有する脂肪酸のアルカリ塩との混合物、並びに

(γ) 100重量部の単量体当り0.01～1.0重量部の量の酸非イオン性乳化剤、を乳化剤として使用することを特徴とする方法。

2. 重合を少なくとも90%の単量体転化率となるまで続ける、特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. 重合を0～70%の範囲内の温度において実施する、特許請求の範囲第1項及び第2項記載

の方法。

4. 特許請求の範囲第1項~第8項記載の方法により得られた重合体ラテックス。

5. (a) 100重量部の単量体当り2.0~6.0重量部の量の不均化アビエチン酸のアルカリ塩、又は

(b) 100重量部の単量体当り1.5~4.0重量部の量の不均化アビエチン酸のアルカリ塩と0.05~3.0重量部の量の炭素数が6~25の炭化水素を有する脂肪酸のアルカリ塩との混合物、並びに

(c) 100重量部の単量体当り0.01~1.0重量部の量の非イオン性乳化剤、を含有するポリクロロブレンラテックスの製造用乳化剤、

グンミ (Gummi)、アスベスト、クンストストッフエ、1978、頁5~7、894~898頁、494~508頁、574~582頁参照]。

ポリクロロブレンラテックスは普通2段階方法により製造される。第1段階は高い固体含量を有するラテックスを重合することからなり、それを第2段階において「クリーミング」として知られている如き既知の方法で例えば米国特許第2,405,724号に従つて、クリーミング剤、例えばアルギネート、の添加により、又は蒸発もしくは同様な技術を用いる後継により、濃縮する。不幸なことではこの方法にはいくつかの重大な欠点がある。製造サイクルの後継段階は生産高に關する収りクリーニング段階であり、これのためにはかなりのタンク容積を必要とする。さらに、生成物の濃縮

8 [説明の詳細な説明]

本発明は、水性-アルカリ性乳化液中で、不均化アビエチン酸のアルカリ塩又は不均化アビエチン酸のアルカリ塩と脂肪酸のアルカリ塩との混合物、非イオン性乳化剤及びふつうの開始剤の存在下で、クロロブレンを重合もしくはクロロブレンと適当な共単量体を共重合することによる濃厚なポリクロロブレンラテックスの製造方法に關するものである。

50~60重量%の固体含量を有するポリクロロブレンラテックスは、例えば特別な浸漬被覆製品を製造するため又はビチューメン乳化液を改良するための全種類の繊維用のバインダーとして、広く使用されている [H. エッサー (Esser) ; ベイブレンラテックス及びそれらの工業的用途 ;

な量がしろう液中に残っている重合体のために損失される。生物学的処理プラント中のしろう液の除去には相当な費用がかかり、そして困難も増大する。

一段階方法での40~60重量%の固体含量を有するラテックスの製造は公知であり、そしてそれは多数の単量体及び単量体混合物の場合の標準的方法でもある [ハウベン-ウエイル (Houben-Weyl)、有機化学の方法 (Methoden der organischen Chemie)、XV/1巻、マクロモレキュラレ・ストッフエ (Makromolekulare Stoffe)、1部、ジュージ・チエム・フェルラグ (Georg Thieme Verlag、シュタットガルト (Stuttgart)、1961、888頁以下)]。

不幸なことに、水性-アルカリ性乳化液中の水含量が減少すると、ラジカル開始剤を用いるクロロブレンの重合は少なからぬ問題を生じる。100部のクロロブレン当り約55~95部の水を使用する場合、重合は粘着性の相中でおこり、そこでは乳化液の混合は非常に妨げられる。従つて重合熱の消散はめんどろになり、そしてクロロブレンの非常に高い重合速度の点からみるとこの反応には調節不能という危険がある。R. D. ブルク (Burk) の *Ind. Eng. Chem.* 80, 1054 (1938) に従うとクロロブレンの重合速度はインブレンのそれより約700倍も大きい。

重合速度は乳化剤の量を減らすことにより遅くできる [D. ヘルツェル (Hölzeler), 「合

そして表面活性物質のある程度に決められた濃度範囲を、反応が調節可能になりそして重合を実施できる程度まで、保つことにより緩和される。

しかしながら、これらの2つの公開明細書に記載されている如く、反応が困難を伴わずに完了するためには分散剤の濃度範囲を厳密に保つことが必要である。ナフタリンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物が分散剤として使用され、分散剤は(100部の単量体を基にして)2.5重量部までの量で使用される。

ナフタリンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物は苛性製造条件の結果として80重量%までの濃度ナトリウムを含有している。しかしながらこの種の塩は溶解度非常に低くにつれてナツクスの安定性を減少させ、溶解度非常に低

成重合体、I部、性質、製造及び試験」、スプリングル-フェルラーク (Springer-Verlag)、ベルリン-ハイデルベルグ-ニューヨーク、1969、81頁以下]。乳化剤の減少量は開始前の単量体乳化液の安定性並びに重合反応中の乳化液のコロイド安定性及び重合反応後のナツクスのコロイド安定性により決定される。さらに、開始剤の濃度及び重合温度も重合速度に相当寄与する。

ドイツ公開明細書第2,008,674号及び第2,047,450号には高固体クロロブレン重合体ナツクスの製造方法が記されている。上記の重合中の端点(速度、熱の消散及びコロイド安定性)は乳化剤及び分散剤のカリウム塩又はカリウム塩とナトリウム塩の混合物を使用することにより、

えると凝固が生じる。ドイツ公開明細書第2,008,647号及び第2,047,450号に従うとナフタリンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物を使用するため、多少の「過剰量」が予測できる。

ドイツ公開明細書第2,008,647号及び第2,047,450号に従うと、乳化剤の粘度によりクロロブレンの吸い出し重合を影響づけたり試料採取したりすることは間接的にしかできず、満足のいくものではない。

本発明に従うと、水性-アルカリ性乳化液中でのクロロブレンの反応中に遭遇する上記の欠点は特定の乳化剤系を使用することにより除かれる。

従つて、本発明は50重量%の単量体を含有していてもよいクロロブレンを、100部の単量

体当り55～95部の水を含有している水性・アルカリ性乳化液中で、不均化アビエテン酸のアルカリ塩又は不均化アビエテン酸のアルカリ塩と炭素数が6～25の飽和及び／又は不飽和の脂肪酸のアルカリ塩との混合物、並びに非イオン性乳化剤の存在下で重合して酸縮重合体ラテックスを製造するための方法を提供することであり、該方法は

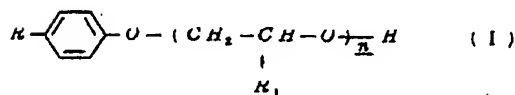
- a) 100重量部の単量体当り2.0～6.0重量部の量の、不均化アビエテン酸のアルカリ塩、又は
- b) 100重量部の単量体当り1.5～4.0重量部の量の不均化アビエテン酸のアルカリ塩と、0.05～3.0重量部の量の炭素数が6～25の炭化を有する脂肪酸のアルカリ塩との混合

酸、ステアリン酸、アラキサン酸、ベヘン酸、カプロール酸、ラウロール酸、オレイン酸、エラジン酸、エイコスノン酸、エルカ酸、リノール酸。

非イオン性乳化剤は重合反応を遅くし、さらに重合中の凝固を完全に抑制し、これは該方法を連続的に実施する場合に特にプラスの効果を有する。

さらに詳しくは、下詳の化合物が例として挙げられる。

- a) 式(Ⅰ)及び(Ⅱ)に相当する置換されたフェノール又はアルコールの酸化エチレンもしくは酸化プロピレン付加物：



物、並びに

- c) 100重量部の単量体当り0.01～1.0重量部の量の非イオン性乳化剤

を乳化剤として使用することを特徴とする。

不均化アビエテン酸のアルカリ塩の例としてナトリウム又はカリウム塩が挙げられる。不均化アビエテン酸自体及びそれらの製造は米国特許明細書第2,154,682号及び第2,201,287号に記載されている。それらは例えばロジンの如きウンドロジンを不均化することにより得られる。

飽和及び／又は不飽和の脂肪酸のアルカリ塩の例としてはナトリウム又はカリウム塩が挙げられる。下記の化合物を炭素数が6～25の脂肪酸の例として挙げる：カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン

[式中、Rは枝分れ鎖及び／又は直鎖のC₁～C₂₀アルキル基、フェニル基及び／又は

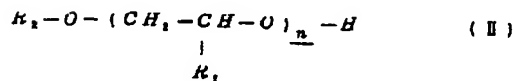
アルキル鎖中の炭素数がC₁～C₂₀であるアルキルにより1回もしくはそれ以上置換されたフェニル基であり、

R₁は水素原子又はメチル基を要し、

そして

そして

nは1～80の数である]

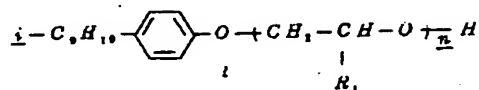


[式中、R₂は炭素数が10～80の枝分れ鎖及び／又は直鎖の飽和及び／又は不飽和のアルキル基を要し、そして

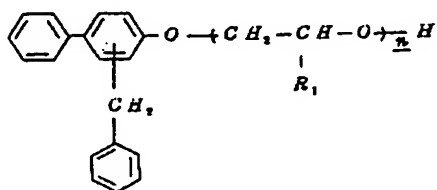
R₁及びnは式(Ⅰ)中と同じ意味を有

する]。

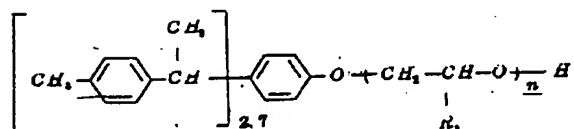
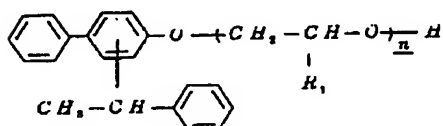
特に下記の化合物が挙げられる：



ここで $n = 2 \sim 80$;



ここで $n = 2 \sim 80$;

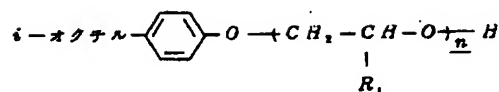


ここで $n = 2 \sim 80$;

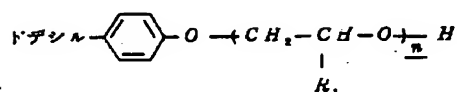
b) アルキレンオキシド又はプロピレンオキシドとセチルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、デシルアルコール、オレイルアルコールとの反応生成物、ここでアルキレンオキシド単位は各場合とも2～80の間である；

c) 式 $\text{RCO} \cdots \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$ の脂肪酸ポリオキシアルキレート、〔式中基 R は $\text{C}_{n_1}\text{H}_{2n_1+1}$ 、 $\text{C}_{n_1}\text{H}_{2n_1-1}$ 、 $\text{C}_{n_2}\text{H}_{2n_2-3}$ を換わし、 n は8～25

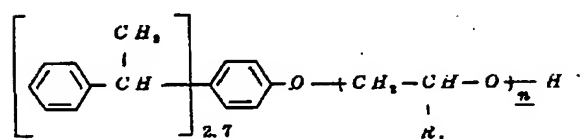
ここで $n = 2 \sim 80$;



ここで $n = 2 \sim 80$;



ここで $n = 2 \sim 80$;



ここで $n = 2 \sim 80$;

の数であり、 n_1 及び n_2 は9～28の数であり、そして m は1～80の数である〕。脂肪酸の例としてラウリン酸、オレイン酸及びステアリン酸が挙げられる。

d) 式 $\text{R}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_1)-\text{O}-\text{H}$

の脂肪酸アミドポリオキシアルキレート〔式中、 R は O 〕で定義されている如き基 R を換わし、 n は8～25の数でありそして m は2～80の数である〕。

脂肪酸の例としてステアリン酸、パルミチン酸及びオレイン酸が挙げられる。

上記の全式において、基 R_1 は水素又はメチルを換わす。

重合は、公知の方法で乳化重合の形で、連続的

に又はパンチ式で実施される。

高い固体含量を有するラテックスを製造するためには、100部の単量体当り55~95重量部の水が加えられる。

使用される重合開始剤はフリーラジカルを生成する公知の化合物、例えば過酸化水素、過硫酸の水溶性塩、有機過酸化物(パーマンタンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル及びターシャリー・ブチルヒドロパーオキシド)及び特に有利にはドイツ公告明細書第1,087,689号に記すホルムアミジンスルフィン酸、である。

重合は80~70℃の範囲内の温度において実施できるが、好適には45~55℃の範囲内の温度において実施される。

該方法を実施する場合、クロロブレンだけを重合することもでき、又はその50%までをクロロブレンと共重合可能な他の化合物、例えばモノビニル化合物(アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、 α -クロルアクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル)、ビニル置換された芳香族化合物(スチレン、ビニルトルエン)及び共役ジエン化合物(1,3-ブタジエン、1-クロル-1,3-ブタジエン、2,8-ジクロル-1,3-ブタジエン、2-クロル-8-メチル-1,3-ブタジエン)で置き代えることもできる。

重合体の構造及び性質は公知の収量用化合物、例えばメルカプタン、キサントゲンジスルフィド、ヨウ化ベンジル及びヨウドホルム、の添加により

特開 昭51-136773 (四)

上記の乳化剤系の使用には10より大きい乳化液のpH値を必要とし、12.0~13.5のpH範囲が特に好適である。

このようにして製造されたラテックスの常温硬化点は重合の完了時に補正する必要はない。

高いコロイド安定性を有するラテックスを与えるためには、(100部の単量体を溶かして)0.1~0.5重量部の非イオン性乳化剤を使用することが特に有利である。

各場合とも、単量体転化率は90%以上に達する、ラテックスの固体含量は普通、使用した水の量を基として50~65重量%の範囲で変化する。未反応の有機化合物は水蒸気蒸留により、例えば50℃においてそして20トルの絶対圧力において、除去できる。

広い温度内で変化させることができる。

本発明を下記の実施例により説明する。

約100~150ppmのフェノチアジンを有する瞬間的重合に対して安定化されたクロロブレン又は対応する単量体混合物を下記の試験において出発物質として使用した。

固体含量は、真空乾燥容器中で120℃においてあらかじめ重量を測定されている試料から水及び他の揮発性成分を除くことにより測定される。乾燥試料の重量を測定し、そして固体含量をもとの試料の重量を基として%で表わした。

実施例 1

単量体相(M)及び水相(W)を一様にしそして乳化した。

W:水相

脱イオン化水	60.0重量部
不均化アビエテン酸のNa塩 (70重量%の固体含量)	5.0重量部
オレイン酸のNa塩 (100%の固体含量)	0.25重量部
苛性ソーダ	0.60重量部
4-ノニルフエノールと10 モルの酸化エチレンの付加物	0.80重量部

M:単量体相

クロロブレン	100.0重量部
α-ドデシルメルカプタン	0.08重量部
フェノチアジン	0.01重量部

混合を室温下で42~44℃の温度において約5時間実施した。使用した開始剤はホルムアミン

不均化アビエテン酸のNa塩 (70%固体含量)	4.0重量部
苛性ソーダ	0.8重量部
4-ノニルフエノールと10 モルの酸化エチレン付加物	0.05重量部

M:単量体相

クロロブレン	100.000重量部
α-ドデシルメルカプタン	0.050重量部
フェノチアジン	0.005重量部

反応は実施例1に記載されているのと同じ方法で実施された。

ラテックスは約58重量%の固体含量を有していた。重合中に凝縮は生じなかった。転化率は99%に達した。ラテックスは1ヶ月間の放置後に沈降又はコロイド不安定性の形跡を示さなかつ

た。

特開 昭51-136773 (7)

ンスルフィン酸の2.5%水溶液であり、それは重

合混合物中に連続的に流入された。開始剤の添加は反応温度に応じて調節された。

約6時間後に、残っている単量体の重合を促進するためには、反応容器中の温度を1時間にわたって50℃に高めた。

次に重合混合物を約20トルにおいてガス抜きし、そしてラテックスを連続的に冷却した。ラテックスは約58重量%の固体含量を有していた。転化率は99%に達した。重合中に、凝縮は生じなかつた。ラテックスを1ヶ月間放置した。コロイド不安定性又は沈降の形跡はなかつた。

実施例 2

W:水相

脱イオン化水	60.0重量部
--------	---------

た。

実施例 8

W:水相

脱イオン化水	90.00重量部
不均化アビエテン酸のNa塩 (70%の固体含量)	7.00重量部
苛性ソーダ	0.80重量部
りん酸三ナトリウム	0.50重量部
カリウムパーオキシジサル フェート	0.05重量部
4-ノニルフエノールと10 モルの酸化エチレンの付加物	0.20重量部

M:単量体相

クロロブレン	50.00重量部
2,8-ジクロル-1,8- -ブタジエン	50.00重量部

フェノチアジン 0.02 重量部

α-ドデシルメルカプタン 0.05 重量部

重合は、重合温度を48～50℃の間で変動させたこと以外は、実施例1と同じ条件下で実施された。さらに、残りの単量体の割合を50℃において1時間行なつた。ラテックスは約50重量%の固体含量を有していた。転化率は99%に達した。重合中に凝固は生じなかつた。ラテックスは1ヶ月間放置した後沈降又はコロイド不安定性の形跡を示さなかつた。

実施例 4

この実施例は安定化されていないクロロブレンでも本発明に従う乳化剤系を使用すると困難を伴わずに重合できることを示すためのものである。

クロロブレンからその安定化剤、例えばフェ

α-ドデシルメルカプタン 0.05 重量部

乳化液を40℃に加熱した後、重合が少量の活性化剤溶液(2.5%水性ホルムアミジンスルフィン酸)の添加直後から始まった。内部温度は45℃を超えて上昇はしなかつた。次に、重合混合物中に連続的に導入される活性化剤の添加を断り、それと同時に穏やかに冷却する(冷却媒体の温度、30～40℃)ことにより、重合温度を42℃～45℃の間に保つた。

5時間後に転化率は90%に達した。重合反応は、0.7重量%のフェノチアジン及び0.7重量%のターシャリー・ブチルピロカアコールを含有しているクロロブレン溶液の添加により停止され、そして残りの単量体を他の実施例に記載されていると同じ方法で除去した。ラテックスは57.6%

ノチアジン、を溶媒下でフラー土のカラム中で除去した。

重合は実施例1及び2に記載されているのと同じ方法で行なわれた。

単量体相(M)及び水相(W)を溶媒下で乳化した。

W: 水相

脱イオン化水 50.00 重量部

不均化アビエテン酸のNa塩 (70%の固体含量) 3.80 重量部

苛性ソーダ 0.55 重量部

ベンジルフェノールと14モルの誘化エチレンの付加物 0.01 重量部

M: 単量体相

クロロブレン 100.00 重量部

の固体含量を有していた。

重合中に凝固は生じなかつた。ラテックスは1ヶ月間放置した後沈降又はコロイド不安定性の形跡を示さなかつた。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小田 昌 平

6. 添付書類の目録

- | | |
|-------------------------------|------------------|
| 1. 明 細 書 | 1 通 |
| 図 面 | 1 通 |
| 2. 委任状及びその訳文 | 各 1 通 |
| 親族証書及びその訳文 | 各 1 通 |
| 国籍及び法人証明書並びにこれらの訳文 | 各 1 通 |
| 3. 優先権証明書及びその訳文 | 各 2 通 |



7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所
氏 名
住 所
氏 名
住 所
氏 名
住 所
氏 名

(2) 特 許 出 願 人

住 所
名 称
(氏名)
代表者
国 籍

(3) 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日 本 自 転 車 会 館
氏 名



THIS PAGE BLANK (USPTO)